

Nach Versuchen, welche Hr. cand. chem. Behre auf meine Veranlassung angestellt hat, ist es möglich, für die colloidale Lösung des Zirkoniumhydroxyds die Goldzahl zu ermitteln. Nach Vorschrift von Zsigmondy wurden je 10 ccm colloidalen Goldlösung mit 0.1—1.0 ccm einer Zirkoniumhydroxydlösung vermischt, die 0.1 mg ZrO_2 pro Cubikcentimeter enthielt, und je 3 Tropfen 10-procentiger Salzsäure zugefügt. Die mit 0.5 ccm Zirkonlösung versetzte Goldlösung zeigte bereits keinen Farbumschlag mehr. Die Goldzahl des colloidalen Zirkoniumhydroxyds beträgt also unter diesen Umständen 0.05. Weitere Versuche lieferten die Goldzahlen 0.046, 0.054 und 0.09. Es ist unwesentlich, ob die verwendete Zirkonlösung einige Wochen alt oder ganz frisch bereitet ist. Auch die Concentration der verwendeten Salzsäure ist ohne grossen Belang. Eine gleichzeitig zur Controlle vorgenommene Bestimmung der Goldzahl von Gelatine durch Ermittlung des Farbumschlages bei Zusatz von 1 ccm 10-procentiger Kochsalzlösung ergab den Werth 0.025. Die Goldzahl der Gelatine bei Zusatz von Salzsäure betrug 0.125. Demnach ist die schützende Wirkung der Zirkonlösung für die Goldlösung noch stärker als die der Gelatine. Es war nicht möglich, mit concentrirteren Zirkonlösungen als angegeben zu arbeiten, da sich sonst stets eine Abscheidung von rothen bis violetten Flocken zeigte. Das Gleiche gilt von colloidalem Cerhydroxyd, Thoriumhydroxyd und anderen Pseudolösungen. Ueber die dabei entstehenden goldhaltigen Niederschläge, die nach ihrer Entstehung Analoga des Cassius-Purpurs sind, soll bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

726. Wilhelm Biltz: Bemerkung über die Dissociation des Benzylidenanilin-acetessigesters.

(Eingegangen am 10. December 1902.)

Da in der soeben erschienenen Arbeit von Paul Rabe¹⁾ die Frage nach dem Molekularzustand der von R. Schiff²⁾ aus Benzylidenanilin und Acetessigester erhaltenen Condensationsproducte berührt ist, möchte ich über einige, bereits vor mehreren Jahren ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen³⁾ von diesen Körpern berichten, die gelegentlich im Zusammenhange mit anderen kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen am Acetessigester gemacht, aber nicht publicirt wurden, weil die weiteren Messungen zu keinem abgerundeten Resultate geführt hatten.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3947 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 31, 205; 601 [1898].

³⁾ Vgl. auch in diesem Hefte der »Berichte« S. 4326—4327 die Mittheilungen von R. Schiff.

Die Condensationsproducte wurden, nach der Vorschrift von Schiff dargestellt, vom Schmp. 77—78° und 103—104° erhalten. Es wurde nicht controllirt, ob bei mehrmaligem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt constant blieb. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden theils in Naphtalin nach der Gefrierpunktmethode, theils in Benzol nach der Landsberger'schen Siedemethode ausgeführt.

I. Benzylidenanilin-acetessigester, Schmp. 77—78°, sogenannte Ketoform. $C_{19}H_{21}O_3N = 311$.

a) In Naphtalin, Gefrierpunktsbestimmung.

Lösungsmittel: 15.06 g; während der Bestimmungen sublimirte etwas Naphtalin hoch; wie üblich, wurden also nur 14.86 g als Lösungsmittel in Rechnung gezogen. Constante für Naphtalin = 69.

	Depression	Substanz	Mol.-Gew.
1.	0.527°	0.1838 g	162
2.	1.282°	0.4518 »	164
3.	2.893°	1.0848 »	174
4.	4.419°	1.6672 »	175

b) In Benzol, Siedepunktsbestimmung. Constante = 26.1.

	Lösungsmittel	Sdperh.	Substanz	Mol.-Gew.
1.	16.9 g	0.36°	0.49 g	210
2.	16.8 »	0.37°	0.489 g	205

P. Rabe fand unter gleichen Bedingungen $M = 226, 213$.

II. Benzylidenanilin-acetessigester, Schmp. 103—104°, sogenannte Enolform.

a) In Naphtalin, Gefrierpunktsbestimmung.

Lösungsmittel: 14.97 g; zur Rechnung verwandt: 14.77 g.

	Depression	Substanz	Mol.-Gew.
1.	0.114°	0.0760 g	311
1a.	0.191°	0.0760 »	186
2.	1.360°	0.4702 »	161
3.	3.275°	1.1604 »	166

b) In Benzol, Siedepunktsbestimmung.

Lösungsmittel: 20.0 g; Siedepunktserhöhung (0.22°¹⁾); Substanz 0.53 g; Mol.-Gew. 314.

P. Rabe fand nach der Gefrierpunktmethode in Benzol an einem bei 99—100° schmelzenden Präparat $M = 259, 283$.

Die Bestimmungen zeigen in Uebereinstimmung mit den Messungen von P. Rabe, dass der Benzylidenanilin-acetessigester in Naphtalin- oder Benzol-Lösung mehr oder weniger stark dissociirt ist. Charak-

¹⁾ Diese Ablesung ist, wie es scheint, vor Einstellung des Dissociationsgleichgewichtes gemacht worden; vergl. unten.

teristisch ist die Bestimmung 1 und 1a des bei 103—104° schmelzenden Körpers in Naphtalin als Lösungsmittel, welche den zeitlichen Verlauf dieser Dissociation erkennen liess. Zuerst erfolgte eine Einstellung des Thermometers, die einer Depression von 0.114° und dem einfachen Molekulargewicht entsprach. Dann nahm die Depression langsam zu und erreichte schliesslich den Werth 0.191, aus dem sich das wesentlich kleinere Molekulargewicht 186 und eine weitgehende Dissociation berechnet. Auch dieser Werth scheint indessen noch nicht dem Gleichgewichtszustande völlig zu entsprechen, da die folgenden Werthe noch niedriger liegen. Die Molekulargrössen des Körpers I wachsen mit steigender Concentration einem Rückgange der Dissociation zufolge.

Von allgemeinerem Interesse ist der Vergleich der in Naphtalinlösung und in Benzollösung erhaltenen Werthe. Da der Siedepunkt des Benzols (80.4°) mit dem Gefrierpunkt des Naphtalins (79°) nahezu zusammenfällt, so liefern die vorliegenden Messungen ein besonders brauchbares Kriterium für die »dissociirende Kraft« dieser Medien, da der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad herausfällt. Es zeigt sich, dass die Dissociation in Benzol, dem typischen »associirenden« Lösungsmittel, durchweg geringer ist, als im Naphtalin.

Dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit den bisherigen Messungen, die einen Vergleich der dissociirenden Kraft des Benzols und Naphtalins gestatten, den Unterschied aber nicht so einwandfrei zeigten, im Falle dass beiderseits Gefrierpunktsbestimmungen, also Messungen benutzt wurden, die bei Temperaturen liegen, welche um 74° verschieden sind.

Göttingen, Chemisches Institut der Universität.

727. Richard Jäger und Ernst Unger:
Ueber Pentosanbestimmung.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.
(Eingegangen am 10. December 1902.)

Eingehende Studien über das Gebiet der Pentosanbestimmung, welche wir auf Veranlassung unseres Lehrers Hrn. Prof. Dr. Hilger durchführen, geben zu nachstehender Mittheilung Veranlassung.

Zuerst war es Tollens¹⁾ der auf die Wichtigkeit der Pentosen und pentosanhaltigen Substanzen in den verschiedensten Naturproducten aufmerksam machte und deren Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure studirte. Das hierbei entstehende Furfurol suchte man quantitativ zu

¹⁾ Landwirthschaftl. Versuchsstat. 39, 425 ff.